

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283180

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.CI.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/62

(21)Application number : 08-094496

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : INOUE HIROSHI
INOUE AKIYUKI

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the productivity and the shelf life by forming a positive electrode of two or more layers, of which the content of the positive electrode material in the mix is different from each other, and including insulating solid grains in the mix of a layer farthest from a collector.

SOLUTION: A positive electrode of this battery is formed by coating a collector with two or more layers including the positive electrode material, which can reversibly absorb and discharge lithium. These coating layer is respectively formed of the positive electrode material, binder and the conductive material. Especially, a layer farthest from the collector includes the insulating solid grains, but content of the positive electrode material in the mix of this layer is desirably set at 10% by weight or more and 60% by weight or less, and content thereof of other layer is set at 70% or more and 98% or less at an average. As the insulating solid grains, oxide is used, and titanium dioxide is most desirable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-283180

(43)公開日 平成9年(1997)10月31日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 10/40			H 01 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
				D
4/58			4/58	
4/62			4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-94496

(22)出願日 平成8年(1996)4月16日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 井上 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 井上礼之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【課題】 良好な生産性と保存性を有する高容量非水二次電池を提供する。

【解決手段】 負極材料、正極材料、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極が合剤中の正極材料の含量が異なる2層以上からなり、集電体から最も遠い層の合剤中に絶縁性の固体粒子を含有することを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な正極材料を含む合剤層を塗設してなる正極および集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料を含む合剤層を塗設してなる負極、リチウム塩を含む非水電解質、セバレーターからなる非水二次電池において、該正極が合剤中の正極材料の含量が異なる2層以上の層からなり、集電体から最も遠い層の合剤中に絶縁性の固体粒子を含有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該正極層が2層以上の層からなり集電体から最も遠い層の合剤中の正極材料の含量が10重量%以上、60重量%以下であり、他の層の正極材料の含量が平均で70重量%以上、98重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該正極の集電体から最も遠い層に含有される絶縁性の固体粒子が酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該絶縁性の固体粒子が二酸化チタンであることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該負極材料が、主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物からなることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該負極材料が主として周期表13, 14, 15, 2族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物からなることを特徴とする請求項5に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(1)で示されることを特徴とする請求項6に記載の非水二次電池。

$M^1 M^2 pM^3 qM^6 r$ 一般式(1)

(式中、 M^1 、 M^2 は相異なり Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 P 、 B 、 Al 、 Sb から選ばれる少なくとも一種、 M^3 は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる少なくとも一種、 M^6 は O 、 S 、 Te から選ばれる少なくとも一種、 p, q は各々0.001~10、 r は1.00~50の数字を表す。)

【請求項8】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする請求項7に記載の非水二次電池。

$Sn M^1 pM^3 qM^7 r$ 一般式(2)

(式中、 M^3 は Si 、 Ge 、 Pb 、 P 、 B 、 Al から選ばれる少なくとも一種、 M^7 は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる少なくとも一種、 M^1 は O 、 S から選ばれる少なくとも一種、 p, q は各々0.001~10、 r は1.00~50の数字を表す。)

【請求項9】 該正極材料の少なくとも1種が、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xCoaN

$i1-aO_2$ 、 $Li_xCobV1-bOz$ 、 $Li_xCobFe1-bO$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMncCo_2-cO_4$ 、 $Li_xMn_cN_i2-cO_4$ 、 $Li_xMncV2-cO_4$ 、 $Li_xMncFe2-cO_4$ (式中、 $x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.8 \sim 0.98$ 、 $c = 1.6 \sim 1.96$ 、 $z = 2.01$ から2.3) であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項10】 負極シートが負極材料、結着剤、導電剤を含有する分散物を銅箔上に塗布したものであることを特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項11】 リチウム金属を負極シートに電気的に接続し電池内の電気化学反応によりリチウムイオンをあらかじめ負極材料に挿入することを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内部短絡が防止され、製造安定性の良好な高容量、高電圧非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムを利用する非水二次電池は、高電圧、高容量が望めるため広範な開発がなされてきた。これらのリチウム二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セバレーターから構成されるのが通常である。しかしながら、これらの非水二次電池は、製造中の各行程において正極、負極が短絡し容量が低下する問題があった。また電池の保存中、特に高温で保存した場合に短絡が発生し容量が低下し、かつ再充電しても初期の容量を回復しないという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高電圧、高容量をもつ非水二次電池の生産性および保存性特性を向上させることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な正極材料を含む合剤層を塗設してなる正極および集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料を含む合剤層を塗設してなる負極、リチウム塩を含む非水電解質、セバレーターからなる非水二次電池において、該正極が合剤中の正極材料の含量が異なる2層以上の層からなり、集電体から最も遠い層の合剤中に絶縁性の固体粒子を含有することを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の好ましい態様について説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な正

極材料を含む合剤層を塗設してなる正極および集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料を含む合剤層を塗設してなる負極、リチウム塩を含む非水電解質、セバレーターからなる非水二次電池において、該正極が合剤中の正極材料の含量が異なる2層以上の層からなり、集電体から最も遠い層の合剤中に絶縁性の固体粒子を含有することを特徴とする非水二次電池。

(2) 該正極層が2層以上の層からなり集電体から最も遠い層の合剤中の正極材料の含量が10重量%以上、60重量%以下であり、他の層の正極材料の含量が平均で70重量%以上、98重量%以下であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 該正極の集電体から最も遠い層に含有される絶縁性の固体粒子が酸化物であることを特徴とする項1または2に記載の非水二次電池。

(4) 該絶縁性の固体粒子が二酸化チタンであることを特徴とする項1から3のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(5) 該負極材料が、主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物からなることを特徴とする項1から4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(6) 該負極材料が主として周期表13, 14, 15, 2族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物からなることを特徴とする項5に記載の非水二次電池。

(7) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(1)で示されることを特徴とする項6に記載の非水二次電池。

$M^1 M^2 pM^3 qM^6 r$ 一般式(1)

(式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、 M^3 はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、 M^6 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、 p, q は各々0.001~10、 r は1.00~50の数字を表す。)

(8) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする項7に記載の非水二次電池。

$S n M^3 pM^3 qM^7 r$ 一般式(2)

(式中、 M^3 はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種、 M^7 はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、 M^3 はO、Sから選ばれる少なくとも一種、 p, q は各々0.001~10、 r は1.00~50の数字を表す。)

(9) 該正極材料の少なくとも1種が、 $L i_x C o O_2$ 、 $L i_x N i O_2$ 、 $L i_x M n O_2$ 、 $L i_x C o a N i_{1-a} O_2$ 、 $L i_x C o b V_{1-b} O_2$ 、 $L i_x C o b F e_{1-b} O_2$ 、 $L i_x M n_2 O_4$ 、 $L i_x M n c C o_{2-c} O_4$ 、 $L i_x M n c N i_{2-c} O_4$ 、 $L i_x M n c V_{2-c} O_4$ 、 $L i_x M n c F e_{2-c} O_4$ （式中、 $x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.8 \sim 0.98$ 、 $c = 1.6 \sim 1.96$ 、 $z = 2.0$ から2.3）であることを特徴とする項1から7のい

ずれか1項に記載の非水二次電池。

(10) 負極シートが負極材料、結着剤、導電剤を含有する分散物を銅箔上に塗布したものであることを特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(11) リチウム金属を負極シートに電気的に接続し電池内の電気化学反応によりリチウムイオンをあらかじめ負極材料に挿入することを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【0006】以下本発明について詳述する。本発明者は、集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な正極材料を含む合剤層を塗設してなる正極および集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料を含む合剤層を塗設してなる負極、リチウム塩を含む非水電解質、セバレーターからなる非水二次電池の製造得率が悪い原因と、保存時に容量が低下する原因について鋭意検討した結果、該正極および/または該負極がそれぞれ正極材料、負極材料を含む2層以上の層からなり、各層の正極材料もしくは負極材料の合剤中の含量を異ならせることで製造得率、保存性の改良ができること、特に該正極の集電体から最も遠い層の合剤中に絶縁性の固体粒子を含有することでさらに製造得率、保存性の改良ができるこ²⁰とをつきとめ本発明にいたった。ここで、本発明で用いられる負極は、集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料を塗設してなる。この負極合剤層の上層には保護層があつてもよい。この保護層は固体粒子と水溶性ポリマーからなることが好ましい。

【0007】本発明の好ましい負極材料は、主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物である。また好ましい負極材料は主として周期表13, 14, 15, 2族原子から選ばれる三種以上の原子を含む、主として非晶質カルコゲン化合物及び、または非晶質酸化物である。

【0008】本発明で用いられる負極材料は、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有しないことである。

【0009】本発明で用いられる負極材料は下記一般式(1)で表されることが好ましい。

$M^1 M^2 pM^3 qM^6 r$ 一般式(1)

式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好

ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好みしくはSi、Sn、P、B、Alである。M'はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好みしくはMg、Caで、特に好みしくはMgである。M'はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好みしくはO、Sであり、特に好みしくはOである。p、qは各々0.001~10であり、好みしくは0.01~5であり、特に好みしくは0.01~2である。rは1.00~50であり、好みしくは1.00~26であり、特に好みしくは1.02~6である。M'、M'の値は特に限定されることはなく、単価値であっても、各値の混合物であっても良い。またM'、M'、M'の比はM'およびM'がM'に対して0.001~10モル当量の範囲において連続的に変化させることができ、それに応じてM6の量（一般式（1）において、rの値）も連続的に変化する。

【0010】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においてはM'がSnである場合が好みしく、一般式（2）で表される。



式中、M'はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好みしくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好みしくはSi、P、B、Alである。M'はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好みしくはMg、Caで、特に好みしくはMgである。M'はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好みしくはOである。p、qは各々0.001~10であり、好みしくは0.01~5であり、さらに好みしくは0.01~1.5であり、特に好みしくは0.7~1.5である。rは1.00~50であり、好みしくは1.00~26であり、特に好みしくは1.02~6である。

【0011】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお（）内の数字はSnの含量（重量%）である。SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.6}（55.8）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.6}（55.4）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.6}（54.0）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.6}（53.4）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.6}（54.1）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.6}（54.1）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}（60.1）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{2.2}（65.4）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{2.2}（65.4）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.6}（56.7）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.05}O_{3.6}（56.6）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}（57.1）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.6}（56.0）。

【0012】SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（54.8）、SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（54.8）。

0.2O_{3.6}（60.8）、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（59.8）、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.6}（61.5）、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（60.5）、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（52）、SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.6}（60）、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.6}（61.6）、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（61.2）、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.05}O_{3.6}（61.7）、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.6}（61.4）、SnPBa_{0.05}O_{3.6}（54.5）、SnPK_{0.1}O_{3.6}（56.4）、SnPK_{0.05}Mg_{0.1}O_{3.6}（56.5）、SnPCs_{0.1}O_{3.6}（54）、SnPBa_{0.05}F_{0.05}O_{3.6}（54.2）、SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（54.8）、SnPK_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.6}（56.2）、SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（52.5）、SnPCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.6}（55）。

【0013】Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.5}Ba_{0.05}F_{0.05}O_{3.6}（56.5）、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.5}F_{0.1}O_{3.6}（54.3）、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}Ba_{0.05}O_{3.6}（58.7）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.2}（52.9）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.2}（54）、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.6}（56）、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.05}O_{3.6}（58.4）、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.05}F_{0.05}O_{3.6}（58.2）、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.05}O_{3.6}（59.5）、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Ba_{0.05}O_{3.6}（59.3）、Sn_{1.1}Al_{0.5}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.6}（65.5）、Sn_{1.1}Al_{0.5}B_{0.5}P_{0.5}Ca_{0.2}O_{3.6}（64.6）、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.05}O_{3.6}（57.8）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.6}（57.4）、Sn_{1.1}Al_{0.2}Ba_{0.5}PK_{0.05}O_{4.4}（56.3）、Sn_{1.1}Al_{0.2}Ba_{0.5}PK_{0.05}O_{4.4}（53.4）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.6}（56.5）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.6}（60.8）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.6}（59.7）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.6}（59.2）、Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.6}（58）。

【0014】SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.1}O_{2.9}（57.5）、SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.1}O_{2.7}（64.9）、SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.6}（62.6）、SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}（63.2）、SnSi_{0.6}Al_{0.3}B_{0.1}P_{0.2}O_{3.5}（57）、SnSi_{0.6}Al_{0.3}B_{0.1}P_{0.2}O_{4.3}（51.7）、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.2}（59.2）、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.9}（54.7）、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.9}（60）、【0015】SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{2.9}

., (58. 7)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}$
 ., (61. 4)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$
 ., (62. 8)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}$
 ., (61. 8)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{0.8}$ (6
 0. 8)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{0.8}$ (62)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (61. 5)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ (54)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (62. 6)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (55.
 6)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (62. 2)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (61. 2)、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (60. 3)。

【0016】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (53. 5)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (53. 4)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ (42. 8)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ (19. 6)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ (54. 4)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ (15. 7)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ (36)、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ (13. 4)。さらにつこれらの上記の化合物のSnとOを当モル比で減量、增量させSnの含量を5~70重量%の範囲で調節したものも好ましく用いることができる。

【0017】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(I C P)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0018】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまでよいが、例えば、負極材料当たり50~700モル%が好ましいが、特に、100~600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活性物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0019】本発明においては、以上示したような一般式(1)(2)で示される化合物を主として負極材料として用いることにより、より充放電サイクル特性の優れた、かつ高い放電電圧、高容量で安全性が高く、高電流特性が優れた非水二次電池を得ることができる。本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnを含有し且つSnの価数が2価で存在する化合物を負極材料として用いることである。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhysics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967)の165頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核

磁気共鳴(NMR)測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn(0価のSn)はSn(CH₃)₄に対して7000 ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、SnO(=2価)では100 ppm付近、SnO₂(=4価)では-600 ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので、¹¹⁹Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。

【0020】本発明の負極材料に各種化合物を含ませることができる。例えば、1族元素(Li、Na、K、Rb、Cs)、遷移金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ラントノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や周期表17族元素(F、Cl)を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0~20モル%が好ましい。

【0021】本発明における一般式(1)(2)で示される酸化物を主体とする複合酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。例えば焼成法について詳細に説明するとM₁化合物、M₂化合物とM₄化合物(M₁、M₂は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M₄はMg、Ca、Sr、Ba)を混合し、焼成せしめればよい。Sn化合物としてはたとえばSnO、SnO₂、Sn₂O₃、Sn₃O₄、Sn₇O₁₃·H₂O、Sn₈O₁₅、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、蔥酸第一錫、磷酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、バラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ビロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。Si化合物としてはたとえばSiO₂、SiO、テトラメチルシリラン、テトラエチルシリラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシリラン、テトラエトキシリラン等のアルコキシリラン化合物、トリクロロハイドロシリラン等のハイドロシリラン化合物を挙げることができる。Ge化合物としてはたとえばGeO₂、GeO、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシリマニウム化合物等を挙げることができる。Pb化合物としてはたとえばPbO₂、PbO、Pb₂O₃、Pb₃O₄、硝酸鉛、炭酸鉛、蟻酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジ(イソプロポキシド)等を挙げることができる。P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ビロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。B化合物としてはたとえば三二酸

化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。A I 化合物としてはたとえば酸化アルミニウム (α -アルミナ、 β -アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリ-iso-プロボキシド、亜テルル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げができる。S b 化合物としてはたとえば三酸化二アンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げができる。

【0022】Mg、Ca、Sr、Ba 化合物としては、各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アルミニウム化合物等を挙げができる。

【0023】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分4°C以上2000°C以下であることが好ましく、さらに好ましくは6°C以上2000°C以下である。とくに好ましくは10°C以上2000°C以下であり、かつ焼成温度としては250°C以上1500°C以下であることが好ましく、さらに好ましくは350°C以上1500°C以下であり、とくに好ましくは500°C以上1500°C以下であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5時間以上70時間以下であり、とくに好ましくは1時間以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2°C以上10°C以下であることが好ましく、さらに好ましくは4°C以上10°C以下であり、とくに好ましくは6°C以上10°C以下であり、特に好ましくは10°C以上10°C以下である。本発明における昇温速度とは「焼成温度(°C表示)の50%」から「焼成温度(°C表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(°C表示)の80%」から「焼成温度(°C表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版 1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスマトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善 1991)172頁記載の单ローラー法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0024】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性

ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。

【0025】本発明で用いられる一般式(1)(2)で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましく、1.0~30μmが特に好ましく、2.0~20μmがさらに好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。負極シートが負極材料、結着剤、導電剤を含有する分散物を銅箔上に塗布したものであることが好ましい。

【0026】本発明の正極は、集電体上にリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な正極材料を含む2層以上を塗設してなる。集電体の両面に正極材料を含む層を塗設してなる形態に於いては、少なくとも片面上の塗布層が2層以上であり、好ましくは両面の塗布層が2層以上である。これらの塗布層は、それぞれ主として正極材料、結着剤、導電材料から形成される。特に集電体から最も遠い層は絶縁性の固体粒子を含有する。正極材料の含量とは、塗設された正極層の固形成分中に正極材料の占める割合であり、重量%で表す。本発明においては、正極層が2層以上の層からなり集電体から最も遠い層の合剤中の正極材料の含量が10重量%以上、60重量%以下であり、他の層の正極材料の含量が平均で70重量%以上、98重量%以下にすることが好ましい。ここで、集電体から最も遠い層とは最上層をさす。さらに、正極層が2層以上の層からなり集電体から最も遠い層の合剤中の正極材料の含量が10重量%以上、50重量%以下であり、他の層の正極材料の含量が平均で80重量%以上、98重量%以下であることがより好ましい。特に好ましくは、最上層に含有する絶縁性の固体粒子は酸化物であり、最も好ましくは二酸化チタンである。本発明で用いられるより好ましいリウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられると

くに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料とは、 Li_xQO_y （ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属）、 $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $y = 1.4 \sim 3$ であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30モル%が好ましい。

【0027】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{bV1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{bFe1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnCo}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnCo}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{cV2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{cFe2-c}\text{O}_4$ （ここで $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.8 \sim 0.98$ 、 $c = 1.6 \sim 1.96$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$ ）があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{bV1-b}\text{O}_2$ （ここで $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.9 \sim 0.98$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$ ）があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0028】本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設、あるいはペレット状に成形して作ることができる。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極材料あるいは負極材料の他、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤、および絶縁性、導電性、半導電性の固体微粒子や各種添加剤を含むことができる。

【0029】本発明で使用できる正極及び負極中の結着剤は、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、シアセチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルビロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、EPDM、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドであり、特にポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0030】本発明の負極、正極には絶縁性個体微粒子を含有することができる。好ましい有機物の粒子は架橋されたラテックス又はフッ素樹脂の粉状体であり、30°C以下で、分解したり、皮膜を形成しないものが好ましい。より好ましいのはテフロンの微粉末である。無機物粒子としては、金属、非金属元素の炭化物、珪化物、窒化物、硫化物、酸化物を挙げることが出来る。炭化

物、珪化物、窒化物のなかでは、SiC、窒化アルミニウム(AlN)、BN、BPが絶縁性が高くかつ化学的に安定で好ましく、特にBeO、Be、BNを焼結助剤として用いたSiCが特に好ましい。カルコゲナイトの中では、酸化物が好ましい。これらの酸化物としては、 Al_2O_3 、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 BeO 、 CaO 、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 、 In_2O_3 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 があげられる。これらの中で、 Al_2O_3 、 BaO 、 BeO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 が特に好ましい。正極の最上層に含有される絶縁性の固体粒子は二酸化チタンが最も好ましい。これらの酸化物は、単独であっても、複合酸化物であっても良い。複合酸化物として好ましい化合物としては、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ステアタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、フォルステライト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、コーチェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)等を挙げることが出来る。これらの無機化合物粒子は、生成条件の制御や粉碎等の方法により、0.1μm以上、2.0μm以下、特に好ましくは0.2μm以上、1.5μm以下の粒子にして用いる。

【0031】本発明で使用できる正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスバンドメタル、バンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。本発明で使用できるセバレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロンの混合体、ポリエチレンとテフロンの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01～1μm、厚みが5～50μmの微孔性フィルムが好ましい。

【0032】本発明で使用できる電解液は、有機溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ヤープチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラ

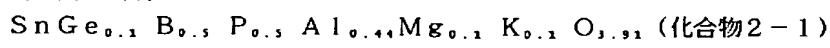
ン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロ誘導体、ジエチルエーテル、1、3-プロパンサルトンの少なくとも1種以上を混合したもの、また電解質として、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃C₂O₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムの1種以上の塩を溶解したものが好ましい。特にプロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタン及び/あるいはジエチルカーボネートとの混合溶媒にLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄、及び/あるいはLiPF₆を溶解したものが好ましく、特に、少なくともエチレンカーボネートとLiPF₆を含むことが好ましい。

【0033】電池の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。ボタン、コインでは、合剤をペレット状にプレス成形して用い、シート、角、シリンダーでは合剤を集電体上に塗設、乾燥、脱水、プレスして用いる。電池は、ペレット、シート状あるいはセバレーターと共に巻回した電極を電池缶に挿入し、缶と電極を電気的に接続し、電解液を注入し封口して形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保証するためにPTC素子を用いるのが好ましい。

【0034】本発明で使用できる有底電池外装缶は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS44等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0035】本発明で使用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0036】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース*



*等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路(各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニタし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路)を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0037】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、使い捨てカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0038】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

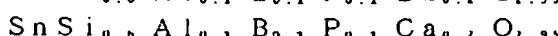
【0039】合成例-1

一酸化錫6.7g、ビロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15°C/分で1000°Cまで昇温した。1200°Cで12時間焼成した後、10°C/分で室温にまで降溫度し焼成炉より取り出して、SnGe_{0.1}B_{0.5}P_{0.5}Al_{0.4}Mg_{0.1}K_{0.1}O_{3.9}を得た。これをジェットミルで粉碎し、平均粒径4.5 μmの粉末を得た(化合物-1-1)。これはCuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0040】合成例-2

同様にそれぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、下記の化合物を得た。

15



16

(化合物2-3)

(化合物2-4)

【0041】実施例-1

サンプル-1の作製

負極材料として、合成例-1で合成した化合物1-1を用いて、それを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練して、負極スラリー-1を作製した。Al₂O₃、TiO₂、また、 α -Al₂O₃を82重量%、鱗片状黒鉛9重量%、カルボキシメチルセルロース9重量%を加え、水を媒体として混練し負極スラリー-2を作った。18 μmの銅箔上に負極スラリー-1を銅箔側とし、その上に負極スラリー-2を重ねエクストルージョン法により同時に塗布した。片面あたりの塗布量は合剤でそれぞれ71 g/m²、12 g/m²であった。同様に銅箔の反対側にも同時塗布をした。約50°Cで乾燥した。塗布負極をカレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さに切断して帯状の負極シート-1を作製した。負極シート-1の厚みは98 μmであった。正極材料として、LiCoO₂を93重量%、鱗片状黒鉛1重量%、アセチレンブラック4重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン分散物1重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練し正極スラリー-1を得た。また、LiCoO₂を15重量%、 α -Al₂O₃を80重量%、アセチレンブラック1重量%、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練し正極スラリー-2を得た。この正極スラリー-1、2を厚さ20 μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。片面あたりの塗布量は合剤でそれぞれ341 g/m²、10 g/m²であった。200 μmの帯状正極シート-1を作製した。上記負極シート-1および正極シート-1のそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40°C以下の乾燥空気中で200°C2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート(8)、微多孔性ポリプロピレンフィルムセバレーター(セルガード2400)、脱水乾燥済み負極シート(9)およびセバレーター(10)の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0042】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)に収納した。1リットル当たりLiPF₆とLiBF₄を各々0.9、0.1 mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかじめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子(1

2)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート

(9)とあらかじめリード端子により接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、(14)は安全弁である。

サンプル-2～5の作製。

負極材料を各々2-1、2-2、2-3、2-4にした以外はサンプル-1と同様にしてサンプル-2～5を作製した。

【0043】比較例の作製

正極スラリー-2を塗布しなかった以外は正極シート-1と同様にして、正極シート-2を作製した。正極シート-1の代わりに正極シート-2を用いた以外はサンプル-1と同様にして比較例-Aを作製した。

【0044】サンプル-1～5、比較例-Aとともに100個ずつ作製し、0.4 mA/cm²の電流にて、4.2Vまで充電し、充電状態で25°C1カ月保存後の開路電圧を測定した。開路電圧が4.1V以下になった割合は、サンプル-1～5で各々1.8%、2.0%、1.9%、1.7%であった。また比較例-Aでは3.8%であった。本発明のサンプル-1～5は比較例-Aに比べ開路電圧の低下が小さく製造得率が高く好ましかった。

【0045】実施例-2

正極スラリー-2の α -Al₂O₃をTiO₂に変えた以外は実施例と同様な方法で正極シート-3を作製した。正極シート-3を用いた以外はサンプル-1から5と同様にしてサンプル-6から10を作製した。サンプル-6から10を100個ずつ作製し、0.4 mA/cm²の電流にて、4.2Vまで充電し、充電状態で25°C1カ月保存後の開路電圧を測定した。開路電圧が4.1V以下になった割合は、サンプル-6～10で各々1.3%、1.0%、1.2%、1.1%、0.9%であった。本発明のサンプル6から10はサンプル1～5に比べ、開路電圧の低下が小さく好ましかった。

【0046】実施例-3

負極合剤上に負極材料1gあたり120mgのリチウム金属箔を短冊状に貼り付け電気的に接触させたことと、正極合剤の塗布量を片面で240 g/m²にした以外は実施例-1を繰り返し同様の結果を得た。

【0047】実施例-4

実施例-1のサンプル-1から5と、実施例-2のサンプル-6から10および比較例-Aを各100個作製し、0.4 mA/cm²の電流にて、4.2Vまで充電し、充電状態で60°C1.5カ月保存後の開路電圧を測定した。開路電圧の低下は平均値でサンプル-1から10、比較例-Aが各々0.09V、0.09V、0.10V、0.08V、0.09V、0.07V、0.06V、0.06V、0.07V、0.06V、0.15V

であった。本発明のサンプルー1から10は比較例-Aに比べ開路電圧の低下が小さく好ましかった。特にサンプル6から10は開路電圧の低下が小さく好ましかった。

【0048】実施例-5

電解液の溶媒をエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルを各々容量比10/10/10/20/20/20/5/5とし
た以外は実施例-4を繰り返し同様の結果を得た。

【0049】

【発明の効果】本発明のように、負極層あるいは正極層が2層以上からなり、正極合剤層の正極含量が異なり最*

*上層に絶縁性の固体粒子を含有する構成によって優れた生産性と保存性を与える非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 8 | 正極シート |
| 9 | 負極シート |
| 10 | セバレーター |
| 11 | 電池缶 |
| 12 | 電池蓋(正極端子) |
| 13 | ガスケット |
| 14 | 安全弁 |

【図1】

